

GUIDE WIRE AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP7124263
Publication date: 1995-05-16
Inventor(s): TANAKA NOBUHIKO
Applicant(s):: KATO HATSUJO KAISHA LTD
Requested Patent: ☐ JP7124263
Application Number: JP19930294606 19931029
Priority Number(s):
IPC Classification: A61M25/01 ; A61L31/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To prevent a drop in lubricity regardless of repetitive use, regarding a guide wire with the external surface of a core wire covered with a synthetic resin film, and a hydrophilic film formed on the surface of the synthetic resin film.

CONSTITUTION:The external surface of a core wire 1 is covered with a synthetic resin film 2 composed of a polyether block amide and a compound having two or more isocyanate groups is bonded to the surface of the film 2 to form an unreacted isocyanate group. Furthermore, polyvinyl pyrrolidone is made to react to be bonded to the surface of the film 2 through the isocyanate groups to form a hydrophilic film 3. Preferably, the polyvinyl pyrrolidone is made to react under the existence of a polymerization initiator, thereby polymerizing its polyvinyl molecules with each other.



Data supplied from the esp@cenet database - 12

BEST AVAILABLE COPY

TOP

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-124263

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 M 25/01				
A 6 1 L 31/00	Z	9052-4C	A 6 1 M 25/ 00	4 5 0 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-294606

(22)出願日 平成5年(1993)10月29日

(71)出願人 000124096

加藤発条株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町51番地

(72)発明者 田中 暢彦

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町51番地

加藤発条株式会社内

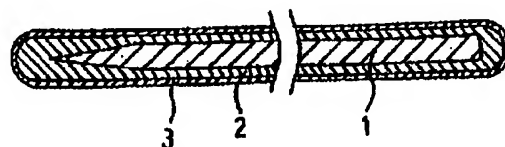
(74)代理人 弁理士 松井 茂

(54)【発明の名称】 ガイドワイヤー及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成したガイドワイヤーにおいて、繰り返し使用しても潤滑性が低下しないようにしたガイドワイヤー及びその製造法を提供する。

【構成】 芯線1の外周に、ポリエーテルブロックアミドからなる合成樹脂膜2を被覆する。この合成樹脂膜2の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を結合させて、未反応のイソシアネート基を形成する。更に、ポリビニルピロリドンと反応させて、合成樹脂膜2の表面にイソシアネート基を介してポリビニルピロリドンと結合させて、親水性被膜3を形成する。好ましくは、重合開始剤の存在下でポリビニルピロリドンと反応させ、ポリビニルピロリドン分子を相互に重合させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成してなるガイドワイヤーにおいて、

前記合成樹脂膜がポリエーテルブロックアミドからなり、

前記親水性被膜が、前記ポリエーテルブロックアミドの表面にイソシアネート基を介して結合されたポリビニルピロリドンからなることを特徴とするガイドワイヤー。

【請求項2】 前記ポリエーテルブロックアミドは、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものである請求項1記載のガイドワイヤー。

【請求項3】 前記ポリビニルピロリドン分子が相互に重合されている請求項1又は2記載のガイドワイヤー。

【請求項4】 芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成するガイドワイヤーの製造法において、

芯線の外周に、ポリエーテルブロックアミドを被覆し、次いでイソシアネート基を2つ以上有する化合物を反応させた後、ポリビニルピロリドンに反応させることを特徴とするガイドワイヤーの製造法。

【請求項5】 前記ポリエーテルブロックアミドは、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものである請求項4記載のガイドワイヤーの製造法。

【請求項6】 前記ポリビニルピロリドンを、重合開始剤の存在下で反応させるか、又は、ポリビニルピロリドンを反応させた後、重合開始剤を作用させる請求項4又は5記載のガイドワイヤーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、血管、尿管、気管などの人体の管状器官にカテーテルなどを挿入する際に用いられるガイドワイヤーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、血管、尿管、気管などに薬剤を投与したり、拡張具（ステント）を挿入したりする際に、患部を切開することなく、経皮的にカテーテル等を挿入して行なう技術が採用されている。患部にカテーテルを挿入する際には、まずガイドワイヤーを挿入し、このガイドワイヤーに沿って滑らせてカテーテルを挿入する方法が多くとられている。

【0003】 上記ガイドワイヤーとしては、ステンレス、形状記憶合金等の金属からなる細い線材をコイル状にして柔軟性を持たせたもの、上記のような金属からなる線材を芯線にしてその外周に合成樹脂膜などで覆ったものなど各種のものが提案されている。

【0004】 ガイドワイヤーは、血管、尿管、気管等の組織への挿入時に、組織を損傷することなく、患部まで確実に挿入することができ、かつ、カテーテルを滑らせて挿入できるものであることが必要であるが、芯線の外

2

周に合成樹脂膜を被覆したガイドワイヤーにおいては、カテーテル内面とガイドワイヤーとの摩擦抵抗によって、挿入操作が困難となることがあった。

【0005】 このような問題を解決するため、特公昭59-19582号には、基材表面上に非反応性イソシアネート基を有するポリウレタンの第1被覆層を形成させ、その表面にポリビニルピロリドンを反応させて、前記非反応性イソシアネート基と化学的に結合した第2被覆層を形成させることにより、湿润時に表面に潤滑性を有するようにしたサブストレート（支持体）が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭59-19582号に開示された方法では、前記被覆層と基材との接着性が低いため、ガイドワイヤーの表面に適用した場合には、ガイドワイヤーがカテーテルと接触する際にポリマーが脱落しやすく、繰り返し使用するにつれて潤滑性が低下するという問題を有していた。

【0007】 したがって、本発明の目的は、芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成したガイドワイヤーにおいて、繰り返し使用しても潤滑性が低下しないようにしたガイドワイヤー及びその製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のガイドワイヤーは、芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成してなるガイドワイヤーにおいて、前記合成樹脂膜がポリエーテルブロックアミドからなり、前記親水性被膜が、前記ポリエーテルブロックアミドの表面にイソシアネート基を介して結合されたポリビニルピロリドンからなることを特徴とする。

【0009】 また、本発明のガイドワイヤーの製造法は、芯線の外周に合成樹脂膜を被覆し、この合成樹脂膜の表面に親水性被膜を形成するガイドワイヤーの製造法において、芯線の外周に、ポリエーテルブロックアミドを被覆し、次いでイソシアネート基を2つ以上有する化合物を反応させた後、ポリビニルピロリドンを反応させることを特徴とする。

【0010】 以下、本発明について好ましい態様を挙げて詳細に説明する。

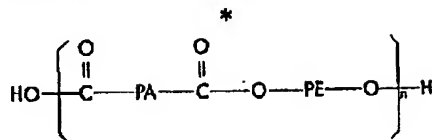
【0011】 本発明において、芯線としては、例えば形状記憶合金、ステンレス、ピアノ線などの金属の他、熱可塑性樹脂、FRPなどの樹脂、あるいは金属と樹脂との複合体を用いることもでき、その材質、形状共に特に限定されない。芯線は、基部側においては適度な剛性を有し、先端部においては十分な柔軟性を有するものが好ましく用いられる。

【0012】 また、芯線の外周を被覆する合成樹脂膜としては、ポリエーテルブロックアミド（以下PEBAと略称する）と通称される樹脂が使用される。ここで、P

EBAは、下記化1で示される化合物である。

【0013】

*【化1】



(上記式中、PAはポリアミド、PEはポリエーテルを表す。)

【0014】本発明で用いるPEBAは、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものが好ましく、中でも、エーテル結合部とアミド結合部との割合が2:1のものが好ましい。市販のPEBAとしては、例えば「ペパックス」(商品名、東レ株式会社製)などが好ましく使用できる。

【0015】上記PEBA膜の表面にポリビニルピロリドン(以下PVPと略称する)を被覆するには、PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上含有する化合物を結合させて、未反応のイソシアネート基を形成する必要がある。PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を結合させるには、イソシアネート基を2つ以上有する化合物を含む溶液と接触させて反応させればよい。PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を含む溶液を接触させる方法は、浸漬、刷毛ぬり、スピンナーコート等の方法が採用される。

【0016】イソシアネート基を2つ以上有する化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリイレンジイソシアネート等が好ましく採用される。

【0017】上記イソシアネート基を2つ以上有する化合物を溶解させる溶媒としては、メチルエチルケトン、トリクレン等が好ましい。また、溶液中におけるイソシアネート基を有する化合物の濃度は5~20重量%が好ましく、PEBA膜の表面に上記溶液を接触させる時間は30~90秒間が好ましい。

【0018】なお、PEBA膜の表面にイソシアネート基を2つ以上有する化合物を含む溶液を接触させる前に、PEBAを膨潤させる溶媒で処理して、PEBA膜表面を洗浄するとともに活性化しておくと、イソシアネート基が結合しやすくなり好ましい。これらの溶液で処理する時間は20~40秒間程度が好ましい。上記溶媒としては、メチルエチルケトン、又はトリクレン、クロロホルム等の塩素系有機溶媒が好ましく、これらのうちメチルエチルケトンが特に好ましい。

【0019】上記のようにして、PEBA膜の表面に未反応のイソシアネート基を形成させた後、PVPの有機溶媒溶液を接触させて、イソシアネート基を介してPVPをグラフト結合させる。この場合、本発明においては、分子量1万~200万のPVPを用いるのが好ましい。

【0020】PVP溶液の濃度は、1~10重量%が好ましく、2~5重量%がより好ましい。また、PVP溶液に用いる有機溶媒は、塩素系有機溶媒が好ましく、例えばジクロロメタン、クロロホルム等が好ましく用いられる。

【0021】本発明においては、上記PVP溶液中に重合開始剤を添加混合するか、あるいはPEBA膜表面をPVP溶液で処理した後、その表面に上記重合開始剤を単独で作用させるなどして、PVP分子を相互に重合させることが好ましい。

【0022】上記重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸塩等が好ましく用いられ、これらのうち過酸化ベンゾイルが特に好ましい。また、PVP溶液中に添加混合して用いる場合の重合開始剤の添加量は、上記PVP溶液に対して1~5重量%が好ましく、1~2重量%がより好ましい。

【0023】表面にイソシアネート基を形成したPEBA膜とPVP溶液とを接触させる方法は、浸漬、刷毛ぬり、スピンナーコート等いずれの方法を用いてもよい。こうしてPVP溶液を塗布した後、60~100℃で、3時間以上静置し、反応させることによって、PEBA膜の表面にイソシアネート基を介してPVPをグラフト結合させることができる。

【0024】その際、PVP溶液に重合開始剤を添加した場合には、PVP分子をグラフト結合させるとともに、PVP分子どうしを重合させることができる。PVP溶液に重合開始剤を添加しなかった場合には、PVP溶液で処理した後、重合開始剤を含有する溶液で処理することにより、PVP分子どうしを重合させることができる。

【0025】こうしてPVPを結合させた後、水処理を行なって過剰のイソシアネート基を有する化合物や、結

合しなかったPVPを除去することが好ましい。また、水処理を行なうことにより、PVP分子をほぐして、潤滑性を向上させることができる。水処理は、6時間以上行うのが好ましい。

【0026】なお、PVP溶液による処理は、必要に応じて2度以上繰り返して行なうこともできる。特に、ガイドワイヤーの先端部においては、2度塗りを行うことにより潤滑性を更に向上させることができる。

【0027】

【作用】本発明のガイドワイヤーは、芯線の外周にPEBAからなる合成樹脂膜を被覆し、その表面に、イソシアネート基を介してPVPをグラフト結合させ、このPVPにより親水性被膜を形成したものである。

【0028】PVPは親水性高分子であって、分子鎖の間に水分子を捕捉して膨潤するので、体内に挿入したときに優れた潤滑性を発揮する。また、PVPは生体組織に対して非反応性であり、抗血栓性にも優れている。

【0029】なお、本発明の好ましい態様として、PEBA膜上のPVP分子を相互に重合させれば、耐久性を更に向上させることができる。

【0030】

【実施例】

実施例1

図1には、本発明によるガイドワイヤーの一実施例が示されている。図において芯線1は、直径0.35mm、長さ1600mmのステンレスの線材からなり、先端から100mmの部分がテーパー状に加工されている。この芯線1の外周には、芯線1と一体に押し出し成形したPEBAからなる合成樹脂膜2が被覆されている。更に、合成樹脂膜2の表面には、PVPからなる親水性被膜3が設けられている。このガイドワイヤーは、全体として直径0.89mm、長さ1600mmとなるように作られている。

【0031】なお、芯線1としては、ステンレスの他、ピアノ線、アモルファス合金、硬質の合成樹脂、FRPなどの各種材質を用いることができる。芯線1の直径は、通常、0.05~1.0mmが好ましい。合成樹脂膜2としては、前述したように、PEBAであって、エーテル結合部がアミド結合部よりも多いものを好ましく用いることができる。ガイドワイヤーの大きさは、通常、全長100~3000mm、好ましくは450~1800mm、外径0.25~1.5mmとされる。

【0032】親水性被膜3は、次のようにして形成したものである。まず、芯線1の外周に、エーテル結合とアミド結合との割合が2:1のPEBA（商品名「ペバックス」、東レ株式会社製）からなる合成樹脂膜2を被覆した後、4、4-ジフェニルメタンジイソシアネートの5重量%メチルエチルケトン溶液に60秒間浸漬し、60℃で30分放置して反応させることにより、合成樹脂膜2の表面に未反応のイソシアネート基を形成する。

【0033】次に、分子量110万のPVP（商品名「K

-90」、和光純薬株式会社製）を2重量%含有するジクロロメタン溶液に5秒間浸漬し、風乾したのち、更に、前記PVPを2重量%、過酸化ベンゾイルを2重量%含有するジクロロメタン溶液に5秒間浸漬し、60℃で3時間、次いで80℃で3時間放置して、未反応のイソシアネート基にPVPを結合させるとともに、PVP分子を相互に重合させる。最後に、純水中に15時間浸漬して水処理を行い、60℃で24時間乾燥して製品とする。

【0034】こうして得られたガイドワイヤーは、使用時にその表面を水で潤滑させて使用する。このガイドワイヤーは、合成樹脂膜2の表面に形成された親水性被膜3によって優れた潤滑性を有しており、ガイドワイヤーとカテーテルとの摩擦が小さくなるので、ガイドワイヤー及びカテーテルの人体管状器官への挿入操作を容易に行うことが可能であった。

【0035】比較例1

上記実施例1の製造法において、芯線1の外周にポリウレタン（商品名「エステン」、協和醗酵株式会社製）からなる合成樹脂膜2を被覆した他は、実施例1と同様に処理して、親水性被膜を有するガイドワイヤーを得た。

【0036】試験例1

実施例1及び比較例1で得られたガイドワイヤーと、市販のガイドワイヤー（以下、比較例2とする）とについて、摩擦係数を測定、比較した。

【0037】なお、上記市販のガイドワイヤーとしては、直径0.48mmの形状記憶合金からなる芯線の外周を、ポリウレタンからなる合成樹脂膜で被覆し、この合成樹脂膜の表面に、イソシアネート基を介して、無水マレイン酸ビニルエーテルからなる親水性被膜を形成してなる、直径0.89mmのガイドワイヤーを使用した。

【0038】また、摩擦係数は、図2の装置を用いて測定した。すなわち、水槽11内に水12を入れ、その底にサンプル13を配置した後、接触子14を矢印aの方向に押し、サンプル13に対して荷重300gで押圧した状態にし、その状態で、接触子14を矢印bの方向に移動させる場合の摩擦係数を測定した。

【0039】その結果、実施例1の摩擦係数が0.020であったのに対し、比較例1では0.028であり、比較例2では0.025であった。以上の結果より、合成樹脂膜としてPEBAを用いた実施例の製品は、ポリウレタンを用いた比較例の製品に比べて、摩擦抵抗が小さいことがわかった。

【0040】試験例2

実施例1及び比較例1で得られたガイドワイヤーと、比較例2の市販のガイドワイヤーとを、それぞれ水で潤滑させた後、直径50mmのループ状に形成した内径0.99mm（4.3Fr）のカテーテル中を繰り返し通過させ、通過回数と摩擦抵抗との関係を調べた。その結果を、図3に示す。

【0041】図3において、A、B、Cは、それぞれ実

7

施例1、比較例1、比較例2のガイドワイヤーについての結果である。この結果より、合成樹脂膜としてPEBAを用いた実施例の製品は、繰り返し使用しても摩擦係数が増加せず、優れた耐久性を有していることがわかった。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガイドワイヤーによれば、芯線の外周にPEBAを被覆し、このPEBA膜表面にイソシアネート基を介してPVPを結合させたので、潤滑時における潤滑性に優れ、ガイドワイヤーとカテーテルとの摩擦抵抗を非常に小さくすることができる。また、繰り返し使用しても潤滑性が低下せ

8

ず、耐久性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガイドワイヤーの一実施例を示す断面図である。

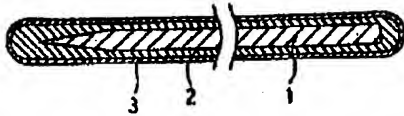
【図2】摩擦係数を測定する装置の概略断面図である。

【図3】本発明の実施例及び比較例のガイドワイヤーを繰り返し使用した場合における摩擦係数の変化を示す図表である。

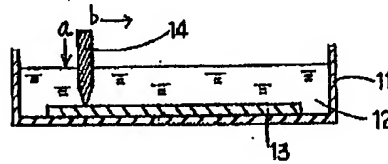
【符号の説明】

- 1 芯線
- 2 合成樹脂膜
- 3 親水性被膜

【図1】



【図2】



【図3】

